

KOREAN PATENT ABSTRACT (KR)

Patent Laid-Open Gazette

(51) IPC Code: C08G 61/02

(11) Publication No.: 10-2005-0109173

(43) Publication Date: 17 November 2005

(21) Application No.: 10-2004-0034228

(22) Application Date: 14 May 2004

(71) Applicant:

LG CHEM. LTD.

20 Yoido-dong, Youngdungpo-gu, Seoul, Korea

(72) Inventor:

SEONG HO JEON; GREINER ANDREAS; KRAUTER BERIT;

JEONG MIN LEE

(54) Title of the Invention:

Method of Preparing Cyclic Olefin Addition Polymer Having Polar Functional Group
Containing Non-polar Spacer

Abstract:

A method of preparing a cyclic olefin addition polymer having a polar functional group containing a non-polar spacer is provided. Since an active site of a catalyst is not easily inactivated by a polar functional group of a monomer, the cyclic olefin addition polymer having a polar functional group can be effectively prepared without loss of polymerization activity and molecular weight.

(19)대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.⁷
C08G 61/02

(11) 공개번호 10-2005-0109173
(43) 공개일자 2005년11월17일

(21) 출원번호 10-2004-0034228
(22) 출원일자 2004년05월14일

(71) 출원인 주식회사 엘지화학
서울특별시 영등포구 여의도동 20

(72) 발명자 전성호
대전광역시유성구도룡동현대아파트101동806호
안드레아스그라이너
독일마부그35032한스미어바인스트라쎄, 필립스마부그대학물리-핵및마
크로몰레큘화학과
베리트크라우터
독일마부그35032한스미어바인스트라쎄, 필립스마부그대학물리-핵및마
크로몰레큘화학과
이정민
경상북도구미시인의동824-1

(74) 대리인 유미특허법인

심사청구 : 없음

(54) 비극성 스페이서를 포함하는 극성 작용기를 함유하는고리형 올레핀계 부가중합체의 제조방법

요약

본 발명은 비극성 스페이서를 포함하는 극성 작용기를 함유하는 고리형 올레핀계 부가 중합체의 제조방법에 관한 것으로, 상기 비극성 스페이서를 포함하는 극성 작용기를 함유하는 고리형 올레핀계 부가 중합체는 촉매의 활성점이 단량체의 극성 작용기에 의해 쉽게 비활성화되지 않기 때문에 중합 활성과 분자량의 손실없이 극성 작용기를 함유하는 고리형 올레핀계 부가 중합체를 효과적으로 제조할 수 있다.

대표도

도 1

색인어

비극성 스페이서, 극성 작용기, 고리형 올레핀계 부가 중합체

명세서

도면의 간단한 설명

도 1은 비극성 스페이서를 포함하는 극성 작용기를 함유하는 고리형 올레핀계 부가 중합체의 제조방법을 나타내는 대략도이다.

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 고리형 올레핀계 부가 중합체의 제조방법에 관한 것으로, 특히 비극성 스페이서를 포함하는 극성 작용기를 함유하는 고리형 올레핀계 부가 중합체의 제조방법에 관한 것이다.

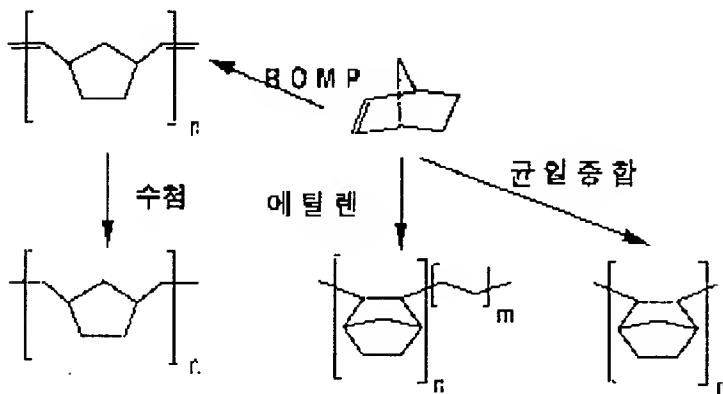
현재 투명 고분자의 재료로는 폴리메틸메타크릴레이트(PMMA; polymethylmethacrylate)나 폴리카보네이트(PC; polycarbonate) 등이 많이 사용되고 있다. 그러나 PMMA는 높은 투명성에도 불구하고 수분 흡습성이 높고, 이에 따른 치수의 불안정성 등을 나타내어 정밀한 광학기기나 디스플레이(display) 등의 재료로 사용하는 데는 많은 문제점을 가지고 있다.

또한 지금까지 산업 분야에서는 절연 소재용 재료로 실리콘 산화물이나 실리콘 나이트라이드 같은 무기물이 주로 사용되어 왔다. 그러나 크기가 작고 효율이 높은 소자에 대한 필요가 증대됨에 따라 고기능성의 신소재에 대한 필요가 증대되고 있다.

이러한 고기능 특성 요건 때문에 유전상수와 흡습성이 낮고, 금속 부착성, 강도, 열안정성 및 투명도가 우수하며, 높은 유리전이온도($T_g > 250^\circ\text{C}$)를 가지는 폴리머에 대한 관심이 높아지고 있다. 이러한 중합체는 반도체나 TFT-LCD의 절연막, 편광판 보호필름, 다중칩 모듈(multichip modules), 집적회로(IC), 인쇄 회로기판(printed circuit board), 전자소재의 봉지재나 평판 디스플레이(flat panel display) 등의 광학용을 위한 재료로 사용되어질 수 있다. 고리형 올레핀 중합체는 노보넨과 같은 고리형 단량체로 이루어진 중합체로서 기존 올레핀계 중합체에 비해 투명성, 내열성, 내약품성이 우수하고 복굴절율과 수분흡수율이 매우 낮아 CD, DVD, POF(Plastic Optical Fiber)와 같은 광학소재, 축전(Capacitor) 필름, 저유전체와 같은 정보전자소재, 저흡수성 주사기, 블리스터 팩키징(Blister Packaging) 등과 같은 의료용 소재에 다양하게 응용될 수 있다.

이와 관련한 고리형 올레핀 중합기술은 하기 반응식 1에 나타난 바와 같이 ROMP(ring opening metathesis polymerization), HROMP(ring opening metathesis polymerization followed by hydrogenation), 에틸렌과의 공중합, 및 균일 중합 등이 있고, 메탈로센 화합물, Ni, Pd-화합물과 같은 전이 금속 촉매를 사용하고 있다. 이러한 촉매들은 중심 금속, 리간드, 촉매조성 변화를 통하여 서로 다른 중합 특성 및 고분자 구조를 보인다.

[반응식 1]



상기 ROMP에 의해 합성되는 중합체는 단량체 반복 단위당 한 개의 이중결합을 포함하고 있기 때문에 열안정성 및 산화안정성이 크게 떨어지며, 주로 열경화성 수지로 사용된다. 이와 같이 제조되는 열경화성 수지는 반응 주입 성형(Reaction injection molding)에 의해 회로 기판으로 사용된다는 것이 테니(Tenny) 등에 의해 미국특허 제5,011,730호에 개시되어 있다. 그러나 상기에서 설명한 바와 같이 열적 안정성 및 산화 안정성 그리고 낮은 유리전이온도의 문제가 있다.

ROMP에 의한 수지의 물성을 극복하기 위해 ROMP-중합체를 Pd 혹은 Raney-Ni과 같은 촉매에 의해 수침 반응시켜 안정한 주쇄를 만들려는 시도가 있었다. 그러나 수침된 중합체도 또한 산화 안정성은 증대되나 열안정성이 감소되는 문제점을 나타낸다. 이외에도 제조 단계의 증가에 의해 비롯된 비용의 증가는 상업적 응용에 장애가 되고 있다.

상기 에틸렌과의 노보넨의 공중합체는 최초로 로나(Leuna)사에 의해 티탄늄계의 지글러-나타 촉매를 이용하여 제조되었으나 잔류 불순물로 인하여 생성된 공중합체가 투명하지 않았으며 또한 Tg가 140 ℃이하로 제한되었다(Koinzer, P. et al., 독일 특허 제109,224호). 균일계 바나듐 촉매를 사용하여 아펠(Apel)이라는 제품이 얻어졌으나, 이 방법은 촉매의 활성도가 낮고 올리고머의 양이 많이 생기는 문제점이 있다.

지르코늄 계열의 메탈로센 촉매를 사용하는 경우 분자량 분포가 작으면서도 고분자량의 중합체가 얻어진다고 보고되었다(Plastic News, Feb. 27, 1995, p.24). 그러나 고리형 올레핀 단량체의 농도가 높아감에 따라서 활성이 감소되며, 이 공중합체는 유리전이온도가 낮은 단점(Tg < 200℃)을 보인다. 또한 열안정성이 증대되어도 기계적 강도가 약하며 용매나 할로겐화 탄화수소용매에 대한 내화학성이 낮은 단점이 있다.

상기 고리형 올레핀 단량체의 부가(addition) 중합은 게이로드 등이 $[Pd(C_6H_5CN)Cl_2]_2$ 촉매를 사용한 노보넨 중합을 보고하였다(Gaylord, N.G.; Deshpande, A.B.; Mandal, B.M.; Martan, M. J. *Macromol. Sci.-Chem.* 1977, A11(5), 1053-1070). 지르코늄계의 메탈로센 촉매에 의해 제조된 폴리노보넨은 결정성이 매우 높고 일반적인 유기용매에 녹지 않으며 유리전이 온도를 보이지 않고 열분해가 된다(Kaminsky, W.; Bark, A.; Drake, I. *Stud. Surf. Catal.* 1990, 56, 425). 반면에 상기에서 제안한 Pd-금속 촉매를 사용하여 얻은 폴리노보넨은 테트라클로로에틸렌(Tetrachloroethylene), 클로로벤젠(Chlorobenzene), 디클로로벤젠(Dichlorobenzene)과 같은 유기용매에 녹으며 분자량은 100,000 이상이고, Tg는 300 ℃ 이상이다.

폴리이미드나 BCB(bis-benzocyclobutenes)와 같이 고리형 올레핀계 중합체도 역시 금속에 대한 부착성이 좋지 않다. 이러한 중합체가 정보 전자 소재로 사용되기 위해서는 여러 가지 다양한 표면에 대한 접착성이 좋아야 한다. 즉, 실리콘, 실리콘 산화물, 실리콘 나이트라이드, 알루미늄, 구리, 알루미늄, 금, 은, 백금, 티타늄, 니켈, 탄탈륨, 크로뮴 등과 같은 금속 표면에 대한 접착성이 요구된다.

금속 부착성 및 여러 가지 전기적, 광학적 물성을 도입하고자 노보넨 단량체에 작용기를 도입함으로써 노보넨 중합체의 화학적 물리적 특성을 조절할 수 있다. 그러나 극성 작용기를 포함하는 노보넨 단량체를 중합하는 경우 극성 작용기가 활성 촉매종과 반응하여 촉매의 독으로 작용하기 때문에 중합 반응이 진행되기 어렵고 진행되더라도 중합체의 분자량이 낮은 단점을 보인다(미국특허 제3,330,815호).

이러한 문제를 극복하기 위해 치환기를 가진 단량체를 중합의 후반부에 투입하는 방법도 제시되었다(미국특허 제 5,179,171호). 그러나 이 방법도 역시 중합체의 열안정성이 증가되지 않았으며 물리적 또는 화학적 특성 또는 금속접착성이 크게 나아지지 않은 결과를 보였다.

또한, 실릴기를 가진 다중고리화합물의 중합체를 절연막 등에 사용하는 경우 중합체 자체가 공기중의 수분에 의해 분해되어지는 단점이 있고, 금속에 부착되면서 물이나 에탄올과 같은 알코올이 부산물로 생기며, 이와 같이 생성된 물이나 에탄올이 공정 중에 완전히 제거되지 않아 유전상수를 높이거나 다른 금속을 부식시킬 수 있다.

한편, 고리형 올레핀 단량체가 극성 작용기를 함유하는 경우 극성 작용기가 분자간의 충전(inter-molecular packing)을 증가시키며, 또한 금속 기질(substrate)이나 다른 중합체와의 접착성을 증가시키는 역할을 하여 정보전자 소재에 유용하게 사용되어질 수 있기 때문에 극성 작용기를 포함하는 노보넨의 중합 또는 공중합은 꾸준한 관심을 받아왔다(McKeon et al., 미국특허 제3,330,815호; Maezawa et al., 유럽특허 제0445755A2호; Risse et al., *Macromolecules*, 1996, Vol. 29, 2755-2763; Risse et al., *Makromol. Chem.* 1992, Vol. 193, 2915-2927; Sen et al., *Organometallics* 2001, Vol. 20, 2802-2812; Goodall et al., 미국특허 제5,705,503호; Lipian et al., 미국특허 제6,455,650호).

미국특허 제3,330,815에 의하면 팔라듐계 촉매를 이용하여 극성 작용기를 가진 노보넨계 단량체의 중합을 실시하여 중합체를 얻었다. 그러나 이와 같은 방법으로 얻어진 중합체는 분자량(Mn)이 10,000 이하로 매우 낮은 단점을 보인다.

리세(Risse) 등이 팔라듐계 촉매를 사용하여 에스테르기와 같은 극성 작용기를 가지고 있는 노보넨 유도체의 중합시 단량체인 에스테르-노보넨의 엑소와 엔도 두 가지 이성질체 중에서 엔도 이성질체가 존재하는 경우(엔도/엑소 = 80/20) 엑소 이성질체만 가지고 중합을 하는 경우보다 중합 수율과 분자량이 감소함을 보여주었다(Makromol. Chem., 1992, Vol. 193, 2915-2927; Risse et al.; Macromolecules, 1996, Vol. 29, 2755-2763; Risse et al.).

특히, 센(Sen) 등의 보고에 의하면 극성 작용기가 노보넨 고리에 직접 연결되어 있는 경우, 중합 수율과 분자량이 더욱 감소한다는 결과가 나왔다(Organometallics, 2001, Vol. 20, 2802-2812). 구체적으로는 에스테르기와 같은 극성 작용기가 노보넨 고리에 직접 연결되어 있는 경우 중합 수율이 40 % 이하였으며, 분자량(Mn) 역시 10,000 이하의 결과를 얻었다.

이와 같이 중합 수율과 분자량이 낮은 이유는 상기 센 등에 의해 발표된 문헌(Organometallics)에 설명된 대로 에스테르의 산소에 있는 비공유전자쌍이 금속의 빈 자리(vacant site)에 결합하여 새로운 노보넨 단량체가 금속에 접근하지 못하게 하여 결과적으로 더 이상 중합이 진행되는 것을 막기 때문이다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명은 상기 종래기술의 문제점을 고려하여, 단량체 대비 적은 촉매량으로 비극성 스페이서를 포함하는 극성 작용기를 함유하는 고리형 올레핀계 부가 중합체를 고분자량과 고수율로 제조할 수 있는 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

본 발명의 다른 목적은 유전상수가 낮으며, 흡습성이 낮고, 유리전이온도가 높으며, 열안정성 및 산화안정성(oxidative stability)이 우수하고, 내화학성이 우수하고 질기며(toughness), 금속접착성이 우수한 비극성 스페이서를 포함하는 극성 작용기를 함유하는 고리형 올레핀계 부가 중합체의 제조방법을 제공하는 것이다.

본 발명의 또 다른 목적은 구리, 은 또는 금의 기질(substrate)에 잘 부착되는 비극성 스페이서를 포함하는 극성 작용기를 함유하는 고리형 올레핀계 부가 중합체의 제조방법을 제공하는 것이다.

본 발명의 또 다른 목적은 정보전자 투명 소재 또는 유리기관 등으로 사용될 수 있는 광학적 특성이 우수한 비극성 스페이서를 포함하는 극성 작용기를 함유하는 고리형 올레핀계 부가 중합체의 제조방법을 제공하는 것이다.

본 발명의 또 다른 목적은 집적회로, 회로인쇄기판 또는 다중 칩모듈(multichip modules)과 같은 전자소재에 사용될 수 있는 비극성 스페이서를 포함하는 극성 작용기를 함유하는 고리형 올레핀계 부가 중합체의 제조방법을 제공하는 것이다.

본 발명의 또 다른 목적은 커플링제 없이 전자 소재의 기질(substrate)에 부착될 수 있는 비극성 스페이서를 포함하는 극성 작용기를 함유하는 고리형 올레핀계 부가 중합체의 제조방법을 제공하는 것이다.

발명의 구성 및 작용

상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 비극성 스페이서를 포함하는 극성 작용기를 함유하는 고리형 올레핀계 중합체의 제조방법에 있어서,

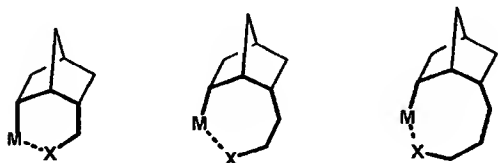
유기용매 및 촉매 혼합물 존재 하에 비극성 스페이서를 포함하는 극성 작용기를 함유하는 노보넨계 화합물을 포함하는 단량체 용액을 부가중합반응시켜 분자량(Mn)이 20,000 이상인 비극성 스페이서를 포함하는 극성 작용기를 함유하는 고리형 올레핀계 부가 중합체의 제조방법을 제공한다.

이하, 본 발명을 보다 상세하게 설명한다.

상기 비극성 스페이서를 포함하는 극성 작용기를 함유하는 고리형 올레핀계 부가 중합체는 일반적으로 디시클로펜타디엔과 알케닐 아크릴레이트를 반응시켜 제조하거나 노보넨 단량체의 치환반응으로 제조한다. 극성 작용기가 노보넨에 직접적으로 붙은 노보넨의 경우에는 중합시 전이금속이 노보넨의 이중결합과 상호작용을 할 때 극성 작용기 역시 전이금속과 상호작용을 할 수 있게 된다. 이러한 극성 작용기와 전이금속의 상호작용은 전이금속이 또 다른 노보넨과 반응하여 중합이 계속되게 하는 기전을 차단하여 결과적으로 전이금속이 비활성화되고 촉매시스템의 중합 활성이 떨어지게 된다.

전이금속이 이웃 한 극성 작용기에 의해 비활성화되는 상기 문제점을 줄이기 위하여, 본 발명에서는 노보넨과 극성 작용기 사이에 비극성 작용기를 스페이서로 삽입한 단량체를 이용한다. 하기 반응식 2와 같이 노보넨과 극성 작용기 사이에 스페이서가 들어감에 따라 전이금속(M)과 극성 작용기(X)를 이루는 고리가 육환고리 혹은 그 이상의 길이로 고리가 늘어나게 되며 이와 같이 고리의 길이가 늘어남에 따라 전이금속(M)과 극성 작용기(X)사이의 상호작용은 급격히 감소하게 된다.

[반응식 2]



또한 상기 비극성 스페이서를 포함하는 극성 작용기를 함유하는 고리형 올레핀계 부가 중합체는 노보넨-에스테르계 화합물의 생성시 발생하는 엔도 또는 엑소 이성질체에 따른 반응성 차이 역시 해결하게 되어 단량체의 균일한 중합 특성을 유지할 수 있다.

상기 촉매 혼합물은 10족의 전이금속을 함유하는 전촉매 1 몰에 대해 상기 전촉매의 금속과 약하게 배위 결합할 수 있는 루이스 염기를 제공하는 조촉매를 1 내지 1000 몰을 포함한다. 상기 10족의 전이금속을 함유하는 전촉매는 루이스 산을 제공하는 조촉매에 의해 쉽게 떨어져서 중심 전이금속이 촉매 활성종으로 바뀔 수 있도록 루이스 산-염기 반응에 쉽게 참여하여 중심 금속에서 떨어져 나가는 루이스 염기 작용기를 가지고 있는 $[\text{NiBr}(\text{NPM})_3]_4$ 나 $[\text{PdCl}(\text{NBOMe})_2]$ 와 같은 전이금속을 의미한다. 또한, 상기 전촉매의 금속과 약하게 배위 결합할 수 있는 루이스 염기를 제공하는 조촉매는 $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ 과 같은 보레인 또는 보레이트, 메틸알루미늄옥산(MAO) 또는 $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ 와 같은 알킬알루미늄, 혹은 AgSbF_6 와 같은 전이금속 할라이드처럼 루이스 염기와 쉽게 반응하여 전이금속의 빈자리를 만들며 또한 이와 같이 생성된 전이금속을 안정화시키기 위하여 전이금속 화합물과 약하게 배위 결합하는 화합물 혹은 이를 제공하는 화합물이다.

본 발명의 방법에 따르면 10족의 전이금속 함유 전촉매와 상기 전촉매의 금속과 약하게 배위결합할 수 있는 루이스 염기를 제공하는 조촉매를 포함하는 촉매 혼합물을 제조한다. 그런 다음, 유기용매 및 상기 촉매 혼합물 존재하에 극성 작용기를 함유하는 노보넨계 화합물을 포함하는 단량체 용액을 부가중합 반응시킨다.

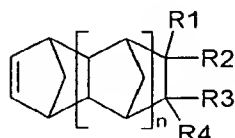
바람직하기로, 상기 유기용매가 디클로로메탄, 디클로로에탄, 톨루엔, 클로로벤젠 및 그 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된다. 반응계 중의 유기용매의 총량은 상기 단량체 용액 중의 총 단량체 중량에 대해 50~800 중량%이다. 반응계 중의 유기용매의 양은 상기 정해진 범위내에서 변화가능한데, 예를 들어, 단량체 용액 중의 총 단량체 중량 대비 50 내지 400 % 또는 50 내지 200 %의 양으로 이용될 수 있다.

상기 촉매 혼합물은 상기 전촉매 성분 기준으로 상기 단량체 용액 중의 총 단량체 몰량대비 1/100 내지 1/100,000의 양으로 중합반응계에 투입된다. 이러한 양은 종래 극성 작용기를 가진 노보넨 단량체의 중합반응시 이용하던 촉매량에 비해 훨씬 적은 양이지만, 본 발명의 방법에서 고분자량의 극성 고리형 올레핀계 중합체를 제조하기 위한 중합반응에서 촉매활성을 발휘하기에 충분한 양이다.

상기 촉매 혼합물 각각의 촉매 성분들의 투입방법은 용매 상에 이들을 혼합하여 활성화된 촉매 용액을 제조하여 중합에 투입될 수 있으며, 또는 촉매 시스템의 각각의 촉매 성분의 용액들을 각각 중합할 때 투입할 수도 있다.

상기 비극성 스페이서를 포함하는 극성 작용기를 함유하는 노보넨계 화합물은 하기 화학식 1로 표시되는 화합물이다.

[화학식 1]



상기 화학식 5의 식에서,

n 은 0 내지 4의 정수이고,

R_1, R_2, R_3, R_4 중 적어도 하나는 극성 작용기를 나타내며, 나머지는 비극성 작용기이며, R_1, R_2, R_3 및 R_4 는 서로 연결되어 탄소수 4 내지 12의 포화 또는 불포화 시클릭 그룹, 또는 탄소수 6 내지 24의 방향족 고리를 형성할 수 있으며,

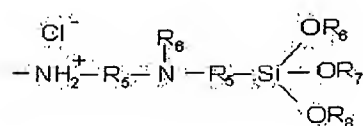
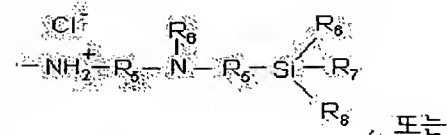
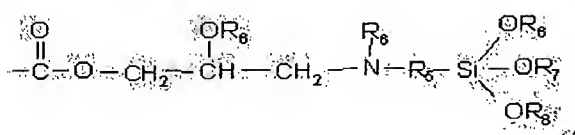
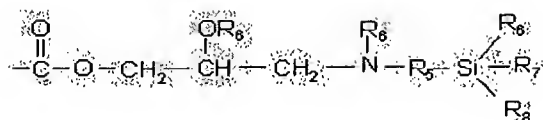
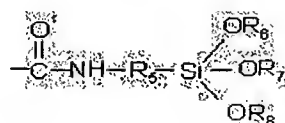
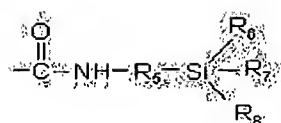
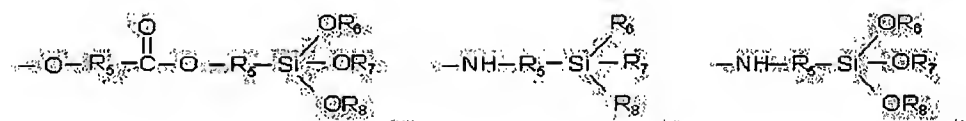
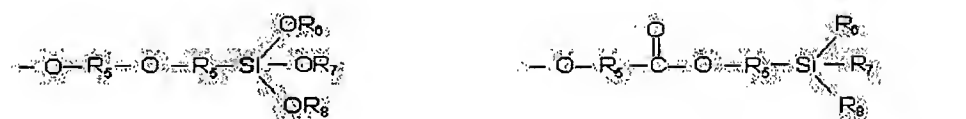
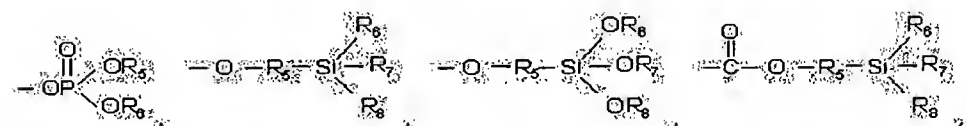
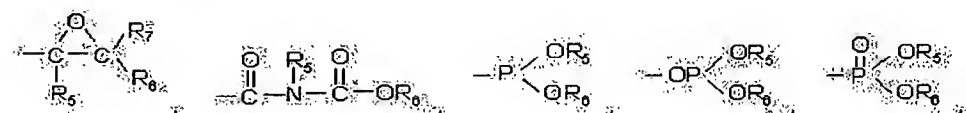
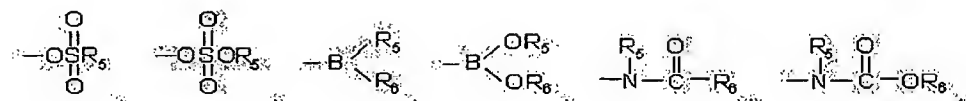
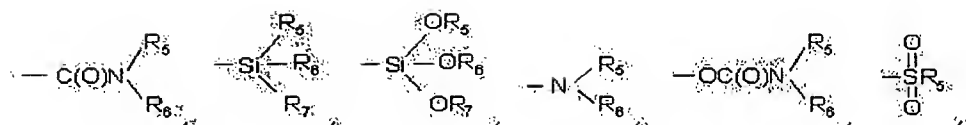
상기 비극성 작용기는 수소; 탄소수 1 내지 20의 선형 또는 가지 달린 알킬; 탄소수 1 내지 20의 선형 또는 가지 달린 알케닐; 탄소수 3 내지 20의 선형 또는 가지 달린 알키닐(alkynyl); 알킬, 알케닐 또는 알키닐로 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 3 내지 12의 시클로알킬; 알킬, 알케닐 또는 알키닐로 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 6 내지 40의 아릴; 및 알킬, 알케닐 또는 알키닐로 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 7 내지 15의 아랄킬(aralkyl)를 포함하며,

상기 극성 작용기는 탄소수 1 내지 20의 선형 또는 가지 달린 알킬; 탄소수 1 내지 20의 선형 또는 가지 달린 알케닐; 탄소수 3 내지 20의 선형 또는 가지 달린 알키닐(alkynyl); 알킬, 알케닐 또는 알키닐로 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 3 내지 12의 시클로알킬; 알킬, 알케닐 또는 알키닐로 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 6 내지 40의 아릴; 및 알킬, 알케닐 또는 알키닐로 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 7 내지 15의 아랄킬(aralkyl)를 포함하고, 그 말단에 적어도 하나 이상의 산소, 질소, 인, 할로젠, 황, 실리콘 또는 보론을 포함하는 비탄화수소 극성기(non-hydrocarbonaceous polar group)이며, 비탄화수소 극성기는 아래와 같은 작용기를 포함하며,

$-OR_5, -C(O)OR_5, -OC(O)OR_5, -C(O)R_5, -OC(O)R_5, -(OR_5)_p-OR_5, -C(O)-O-C(O)R_5,$

$-SR_5, -SSR_5, -S(=O)R_5, -C(=S)R_5, -C(=S)SR_5, -SO_3R_6, -N=C=S, -NCO, -CN,$

$-NNC(=S)R_5, -NO_2,$



상기 작용기의 각각의 R_5 , R_6 , R_7 및 R_8 은 수소; 할로젠; 탄소수 1 내지 20의 선형 또는 가지 달린 알킬; 탄소수 1 내지 20의 선형 또는 가지 달린 할로알킬(haloalkyl); 탄소수 1 내지 20의 선형 또는 가지 달린 알케닐; 탄소수 1 내지 20의 선형 또는 가지 달린 할로알케닐; 탄소수 3 내지 20의 선형 또는 가지 달린 알키닐(alkynyl); 탄소수 3 내지 20의 선형 또는 가지 달린 할로알키닐(alkynyl); 알킬, 알케닐, 알키닐, 할로젠, 할로알킬, 할로알케닐, 또는 할로알키닐로 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 3 내지 12의 시클로알킬; 알킬, 알케닐, 알키닐, 할로젠, 할로알킬, 할로알케닐, 또는 할로알키닐로 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 6 내지 40의 아릴; 알킬, 알케닐, 알키닐, 할로젠, 할로알킬, 할로알케닐, 또는 할로알키닐로 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 7 내지 15의 아랄킬(aralkyl); 또는 알콕시, 할로알콕시, 카보닐록시, 할로카보닐록시이며,

p는 1 내지 10의 정수이다.

상기 고리형 올레핀계 부가 중합체는 비극성 스페이서를 포함하는 극성 작용기를 함유하는 고리형 올레핀계 호모중합체; 서로 다른 비극성 스페이서를 포함하는 극성 작용기를 함유하는 고리형 올레핀계 단량체들의 공중합체; 비극성 스페이서를 포함하는 극성 작용기를 함유하는 고리형 올레핀계 단량체와 비극성 스페이서를 포함하지 않는 극성 작용기를 함유하는 고리형 올레핀계 단량체의 공중합체; 또는 비극성 스페이서를 포함하는 극성 작용기를 함유하는 고리형 올레핀계 단량체와 비극성 작용기를 함유하는 고리형 올레핀계 단량체의 공중합체를 포함한다.

본 발명의 제조방법으로 얻어진 비극성 스페이서를 포함하는 극성 작용기를 함유하는 고리형 올레핀계 부가 중합체는 적어도 20,000 이상의 분자량(Mn)을 나타내며, 통상적인 중합조건이면 20,000 내지 1,000,000 내의 분자량(Mn)을 가질 수 있다.

따라서, 중래의 실릴기를 가진 다중고리 화합물은 금속에 부착되면서 물이나 에탄올과 같은 알코올이 부산물로 생기며 이들이 공정 중 완전히 제거되지 않아 유전상수를 낮추거나 다른 금속을 부식시킬 수 있지만, 본 발명의 비극성 스페이서를 포함하는 극성 작용기를 함유하는 고리형 올레핀계 부가 중합체는 여타의 부산물이 생성되지 않아서 유전상수가 높아질 뿐 아니라, 다른 금속을 부식시킬 염려가 없다.

따라서 본 발명의 고리형 올레핀계 부가 중합체는 투명하며, 금속이나 다른 극성기를 가진 중합체에 대한 부착성이 우수하고, 유전상수가 낮고, 흡습성이 낮고, 유리전이온도가 높으며, 열안전성 및 산화안정성(oxidative stability)이 우수하고, 내화학성이 우수하고 질기며(toughness), 금속 접착성이 우수하다. 또한 광학적 특성이 우수하며, 커플링제 없이 전자 소재의 기질(substrate)에 부착될 수 있으며, 구리, 은 또는 금의 기질(substrate)에 잘 부착되는 고리형 올레핀 부가중합체이므로, 집적회로나 다중 칩모듈(multichip modules)과 같은 전자소재를 구성하는 저유전 코팅제 또는 필름, 플라스틱기판소재, POF(plastic optical fiber)와 광학필름과 같은 투명 고분자나 PCB(printed circuit board, 회로 인쇄기판) 또는 절연물질과 같은 절연성 전자재료 등으로 사용될 수 있다.

이하의 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다. 단, 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것이지 이들만으로 한정하는 것은 아니다.

또한, 이하의 실시예에서 공기나 물에 민감한 화합물을 다루는 모든 작업은 표준 쉘렌크 기술(standard Schlenk technique) 또는 드라이 박스 기술을 사용하여 실시하였다. 핵자기공명(NMR) 스펙트럼은 브루커 300 스펙트로미터(Bruker 300 spectrometer)를 사용하여 얻었으며, 이때 ^1H NMR은 300 MHz에서 그리고 ^{13}C NMR은 75 MHz에서 각각 측정하였다. 중합체의 분자량과 분자량 분포는 GPC(gel permeation chromatography)를 사용하여 측정하였으며 이때 폴리스티렌(polystyrene) 샘플을 표준으로 하였다. UV/Vis 흡수 스펙트럼은 Perkin Elmer Lambda 9 Spectrometer를 이용하여 실시하였다.

톨루엔은 potassium/benzophenone에서 증류하여 정제하였으며, 클로로벤젠과 디클로로메탄은 CaH_2 에서 증류 정제되었다.

전이금속 촉매인 $[\text{NiBr}(\text{NPM})_3]_4$ 는 문헌에 보고된 방법(M. Krieger et al., Z. Anorg. Allg. Chem. 1998, 624, 781)에 따라 합성되었으며 $[\text{PdCl}(\text{NB})\text{OMe}]_2$ 역시 문헌에 보고된 방법(M. Green et al., J. Chem. Soc. A 1967, 2054)에 따라 합성되었다.

제조예 1: 5-노보넨-2-헵타노익산 에틸 에스테르의 합성

2-브로모메틸-5-노보넨 30g (0.16mmol)을 4.2g (0.17mol)의 마그네슘 터닝이 담겨있는 180mL의 무수 THF 용액에 투입하였다. 이 용액을 상온에서 24시간 동안 교반후 이 Grignard 용액을 여분의 마그네슘으로부터 분리한 후 -10℃에서 34.7g(0.15 mol)의 에틸-6-브로모헥사노에이트와 18.7mL (0.1 M THF용액)의 Li_2CuCl_4 가 담겨있는 120mL의 무수 THF 용액에 넣었다. 이 반응 혼합물을 24시간 동안 상온까지 온도를 올렸다. 200mL의 t-부틸메틸에테르를 투입한 후 용액을 포화 염화 암모늄 수용액(100mL)으로 씻었다. 수용액 상을 t-부틸메틸에테르(150mL)로 추출한 후 포함된 유기층은 브린 용액(150mL)으로 세척한 후 무수 황산 마그네슘으로 건조하였다. 용매를 진공으로 제거한 후 남은 residue는 진공 증류로 정제하였다(수율 97%, bp 113℃/2.9 mbar).

제조예 2: 5-노보넨-2-카복실릭산 에틸 에스테르의 합성

2 L 고압반응기에 DCPD(dicyclopentadiene, 알드리치, 256.5 mL, 1.9 mol), 메틸아크릴레이트(알드리치, 487 mL, 4.5 mol), 하이드로퀸(3.2 g, 0.03 mol)을 넣은후 온도를 180℃ 까지 올렸다. 300 rpm으로 교반하면서 6시간 반응시킨후 종료되면 반응물을 식히고 증류장치로 옮겼다. 진공펌프를 이용하여 1 torr로 감압증류하여 60℃에서 생성물을 얻었다. (수율 82%)

실시예 1: $[\text{PdCl}(\text{NBOMe})_2]$ 를 이용한 중합

83mg(0.1mmol)의 $[\text{PdCl}(\text{NBOMe})_2]$ 와 53mg(0.24mmol)의 AgSbF_6 를 10mL의 클로로벤젠에 녹인 후 필터를 이용하여 정제하였다. 이렇게 얻어진 맑은 노란 용액을 클로로벤젠에 녹아있는 10mmol의 5-노보넨-2-헵타노익산 에틸 에스테르(5-norbonene-2-heptanoic acid ethyl ester)에 적가하여 중합을 실시하였다. 중합 후 이 중합용액에 200mL의 methanol/HCl 용액(50:1)을 부어서 중합을 멈추었다. 침전된 중합체는 필터를 이용하여 회수한 후 메탄올로 씻고 60℃ 진공에서 건조하였다($M_w=216,000$, PDI(Polydispersity index)=3.55, 수율=90%).

비교예 1: $[\text{NiBr}(\text{NPMMe})_3]_4/\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ 를 이용한 중합

아르곤 분위기하에서 10mL의 클로로벤젠을 100mL 플라스크에 넣은 후 3.57g(0.02mol)의 5-노보넨-2-헥산과 2% 트리에틸알루미늄/헥산 용액을 한 방울 적가하였다. 1mL의 개시용액(initiator; 0.5 mg/mL $[\text{NiBr}(\text{NPMMe})_3]_4$ in chlorobenzene, 2(mol Ni)과 1mL의 공개시용액(coinitiator; 5 mg/mL $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ in chlorobenzene, 10(mol B)를 적가하여 중합을 실시하였다. 20시간 후 이 중합용액에 300mL의 methanol/HCl 용액(50:1)을 부어서 중합을 멈추었다. 침전된 중합체는 필터를 이용하여 회수한 후 메탄올로 씻고 60℃ 진공에서 건조하였다($M_w=940,000$, PDI=2.02, 수율=79%).

비교예 2: $[\text{PdCl}(\text{NBOMe})_2]$ 를 이용한 중합

83mg(0.1mmol)의 $[\text{PdCl}(\text{NBOMe})_2]$ 와 53mg(0.24mmol)의 AgSbF_6 를 10mL의 클로로벤젠에 녹인 후 필터를 이용하여 정제하였다. 이렇게 얻어진 맑은 노란 용액을 클로로벤젠에 녹아있는 10mmol의 5-노보넨-2-카복실릭산 에틸 에스테르(5-norbonene-2-carboxylic acid ethyl ester)에 적가하여 중합을 실시하였다. 중합 후 이 중합용액에 200mL의 methanol/HCl 용액(50:1)을 부어서 중합을 멈추었다. 침전된 중합체는 필터를 이용하여 회수한 후 메탄올로 씻고 60℃ 진공에서 건조하였다($M_w=16,000$, PDI=1.55, 수율=25%).

따라서, 본 발명의 실시예 1에 의해 제조된 비극성 스페이서를 포함하는 극성 작용기를 함유하는 고리형 올레핀계 부가 중합체는 비극성 작용기를 함유하는 고리형 올레핀계 부가 중합체인 비교예 1 및 비극성 스페이서를 포함하지 않는 극성 작용기를 함유하는 고리형 올레핀계 부가 중합체인 비교예 2보다 높은 수율로 중합 활성과 분자량 손실없이 부가 중합체를 제조할 수 있다.

발명의 효과

본 발명에 따른 비극성 스페이서를 포함하는 극성 작용기를 함유하는 고리형 올레핀계 부가 중합체를 이용하면 촉매의 활성종이 노보넨계 단량체의 극성 작용기에 의해 쉽게 비활성화되지 않으므로 중합 활성화와 분자량의 손실없이 극성 작용기를 포함하는 중합체를 효과적으로 제조할 수 있으며 이와 같은 중합체는 유리전이온도가 높고 내화학성이 우수하며 수분에 의해 쉽게 분해되지 않으므로 광학 및 전자 소재로 사용이 가능하다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

유기용매 및 촉매 혼합물 존재하에 비극성 스페이서를 포함하는 극성 작용기를 함유하는 노보넨계 화합물을 포함하는 단량체 용액을 부가중합반응시켜 분자량(Mn)이 20,000 이상인 비극성 스페이서를 포함하는 극성 작용기를 함유하는 고리형 올레핀계 부가 중합체의 제조방법.

청구항 2.

제1항에 있어서,

상기 촉매 혼합물이 10족의 전이금속을 함유하는 전촉매와 전촉매의 금속과 약하게 배위 결합할 수 있는 루이스 염기를 제공하는 조촉매로 이루어지는 것을 특징으로 하는 비극성 스페이서를 포함하는 극성 작용기를 함유하는 고리형 올레핀계 부가 중합체의 제조방법.

청구항 3.

제 1 항에 있어서,

상기 유기용매가 디클로로메탄, 디클로로에탄, 톨루엔, 클로로벤젠 및 그 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 비극성 스페이서를 포함하는 극성 작용기를 함유하는 고리형 올레핀계 부가 중합체의 제조방법.

청구항 4.

제 1 항에 있어서,

상기 유기용매의 총량이 상기 단량체 용액 중의 총 단량체 중량 대비 50 내지 800 %인 것을 특징으로 하는 비극성 스페이서를 포함하는 극성 작용기를 함유하는 고리형 올레핀계 부가 중합체의 제조방법.

청구항 5.

제 1 항에 있어서,

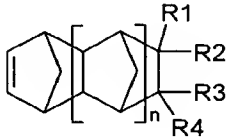
상기 촉매 혼합물이 상기 전촉매 성분 기준으로 상기 단량체 용액 중의 총 단량체 몰량 대비 1/100 내지 1/200,000의 양으로 반응계에 투입되는 것을 특징으로 하는 비극성 스페이서를 포함하는 극성 작용기를 함유하는 고리형 올레핀계 부가 중합체의 제조방법.

청구항 6.

제 1 항에 있어서,

상기 비극성 스페이서를 포함하는 극성 작용기를 함유하는 노보넨계 화합물이 하기 화학식 1로 표시되는 화합물인 것을 특징으로 하는 비극성 스페이서를 포함하는 극성 작용기를 함유하는 고리형 올레핀계 부가 중합체의 제조방법:

[화학식 1]



상기 화학식 1의 식에서,

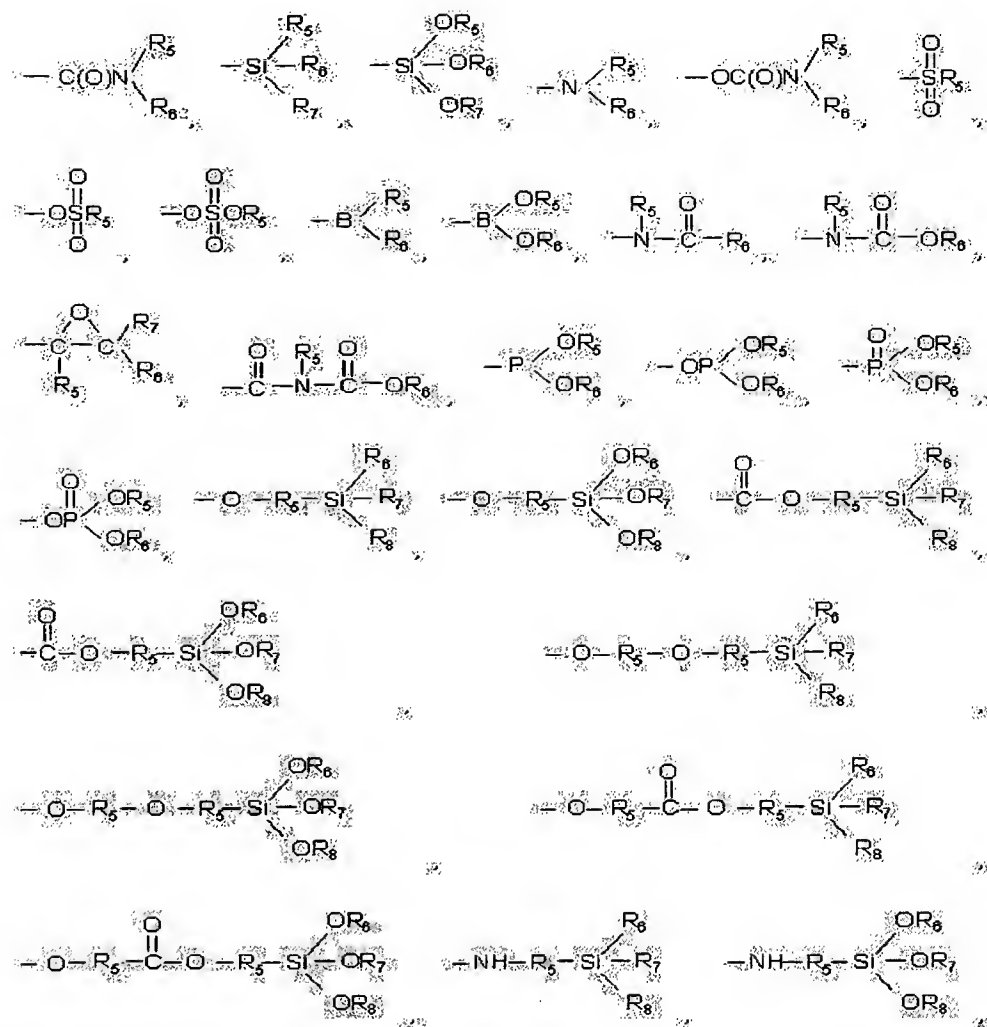
n은 0 내지 4의 정수이고,

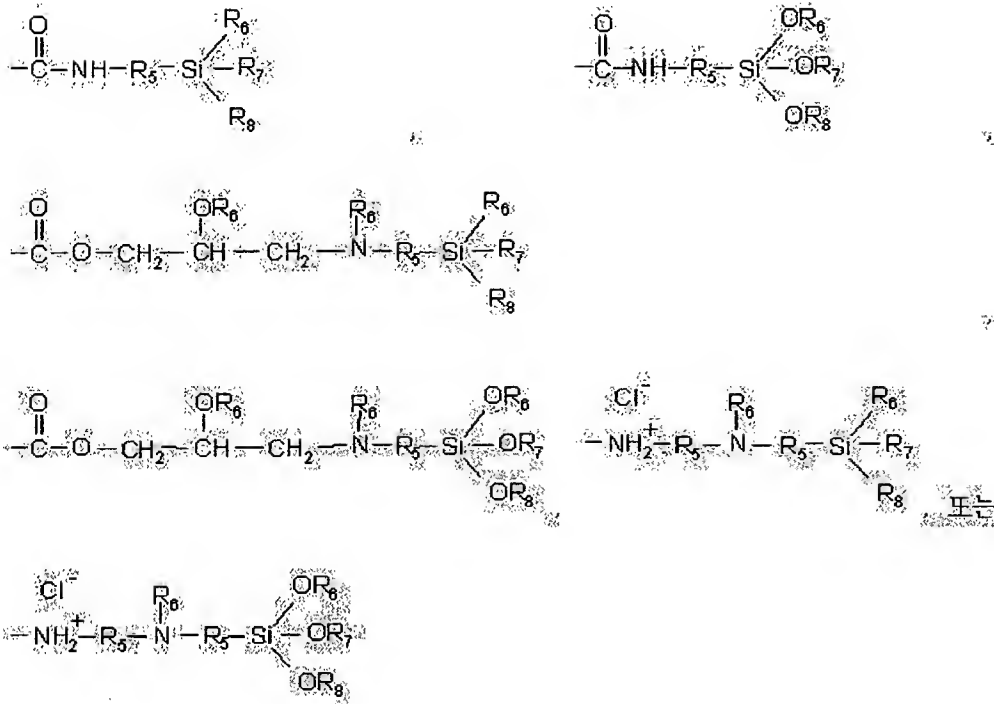
R₁, R₂, R₃, R₄ 중 적어도 하나는 극성 작용기를 나타내며, 나머지는 비극성 작용기이며, R₁, R₂, R₃ 및 R₄는 서로 연결되어 탄소수 4 내지 12의 포화 또는 불포화 시클릭 그룹, 또는 탄소수 6 내지 24의 방향족 고리를 형성할 수 있으며,

상기 비극성 작용기는 수소; 탄소수 1 내지 20의 선형 또는 가지 달린 알킬; 탄소수 1 내지 20의 선형 또는 가지 달린 알케닐; 탄소수 3 내지 20의 선형 또는 가지 달린 알키닐(alkynyl); 알킬, 알케닐 또는 알키닐로 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 3 내지 12의 시클로알킬; 알킬, 알케닐 또는 알키닐로 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 6 내지 40의 아릴; 및 알킬, 알케닐 또는 알키닐로 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 7 내지 15의 아랄킬(aralkyl)를 포함하며,

상기 극성 작용기는 탄소수 1 내지 20의 선형 또는 가지 달린 알킬; 탄소수 1 내지 20의 선형 또는 가지 달린 알케닐; 탄소수 3 내지 20의 선형 또는 가지 달린 알키닐(alkynyl); 알킬, 알케닐 또는 알키닐로 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 3 내지 12의 시클로알킬; 알킬, 알케닐 또는 알키닐로 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 6 내지 40의 아릴; 및 알킬, 알케닐 또는 알키닐로 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 7 내지 15의 아랄킬(aralkyl)를 포함하고, 그 말단에 적어도 하나 이상의 산소, 질소, 인, 할로젠, 황, 실리콘 또는 보론을 포함하는 비탄화수소 극성기(non-hydrocarbonaceous polar group)이며, 비탄화수소 극성기는 아래와 같은 작용기를 포함하며,

-OR₅, -C(O)OR₅, -OC(O)OR₅, -C(O)R₅, -OC(O)R₅, -(OR₅)_p-OR₅, -C(O)-O-C(O)R₅, -SR₅, -SSR₅, -S(=O)R₅, -C(=S)R₅, -C(=S)SR₅, -SO₃R₆, -N=C=S, -NCO, -CN, -NNC(=S)R₅, -NO₂,





를 포함하며,

상기 작용기의 각각의 R_5 , R_6 , R_7 및 R_8 은 수소; 할로젠; 탄소수 1 내지 20의 선형 또는 가지 달린 알킬; 탄소수 1 내지 20의 선형 또는 가지 달린 할로알킬(haloalkyl); 탄소수 1 내지 20의 선형 또는 가지 달린 알케닐; 탄소수 1 내지 20의 선형 또는 가지 달린 할로알케닐; 탄소수 3 내지 20의 선형 또는 가지 달린 알키닐(alkynyl); 탄소수 3 내지 20의 선형 또는 가지 달린 할로알키닐(alkynyl); 알킬, 알케닐, 알키닐, 할로젠, 할로알킬, 할로알케닐, 또는 할로알키닐로 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 3 내지 12의 시클로알킬; 알킬, 알케닐, 알키닐, 할로젠, 할로알킬, 할로알케닐, 또는 할로알키닐로 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 6 내지 40의 아릴; 알킬, 알케닐, 알키닐, 할로젠, 할로알킬, 할로알케닐, 또는 할로알키닐로 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 7 내지 15의 아랄킬(aralkyl); 또는 알콕시, 할로알콕시, 카보닐옥시, 할로카보닐옥시이며,

p는 1 내지 10의 정수이다.

청구항 7.

제 1 항에 있어서,

상기 고리형 올레핀계 부가 중합체가 비극성 스페이서를 포함하는 극성 작용기를 함유하는 고리형 올레핀계 호모중합체; 서로 다른 비극성 스페이서를 포함하는 극성 작용기를 함유하는 고리형 올레핀계 단량체들의 공중합체; 비극성 스페이서를 포함하는 극성 작용기를 함유하는 고리형 올레핀계 단량체와 비극성 스페이서를 포함하지 않는 극성 작용기를 함유하는 고리형 올레핀계 단량체의 공중합체; 또는 비극성 스페이서를 포함하는 극성 작용기를 함유하는 고리형 올레핀계 단량체와 비극성 작용기를 함유하는 고리형 올레핀계 단량체의 공중합체를 포함하는 것을 특징으로 하는 고리형 올레핀계 부가 중합체의 제조방법.

도면

도면1

